

**(54) IMPROVED GLAZED CERAMIC SUBSTRATE**

(11) 55-15931 (A) (43) 4.2.1980 (19) JP  
 (21) Appl. No. 53-86551 (22) 15.7.1978  
 (71) TOKYO DENKI KAGAKU KOGYO K.K. (72) AKIO KOYAMA(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>3</sup> C03C3/30, C04B41/06, H01C7/00, C03C3/04

**PURPOSE:** To provide the title substrate with no curvature, superior smoothness, heat resistance, electrical characteristics, etc. for electronic parts by covering a glass film of a MgO-added  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-alkali metal oxide compsn. on an insulating ceramics substrate.

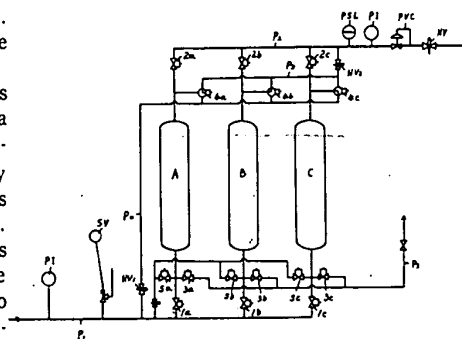
**CONSTITUTION:** A glass film of a 1~4% MgO-added compsn. consisting of, by wt.,  $\text{SiO}_2$  70~85%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  7~17%, CaO 0.5~5% and one or more kinds of alkali metal oxides 5~15% is formed on an insulating ceramics substrate. The MgO contained acts to suitably regulate surface tension relative to smoothening of the glazed surface. The glass film of this invention withstands heat of temps. as high as 950~1050°C, and the acid resistance is 20~50% higher than that of a conventional film with respect to solubility in a mixed soln. of hydrofluoric acid/nitric acid = 1/1.

**(54) HYDROGEN GAS PURIFYING METHOD**

(11) 55-15937 (A) (43) 4.2.1980 (19) JP  
 (21) Appl. No. 53-86747 (22) 18.7.1978  
 (71) MARUTANI KAKOUKI K.K. (72) TAKUROU USHIDA  
 (51) Int. Cl.<sup>3</sup> C01B3/56, B01D53/04

**PURPOSE:** To obtain high purity hydrogen gas by purifying hydrogen gas contg. impurity gas by a pressure swing adsorption method comprising specified five processes.

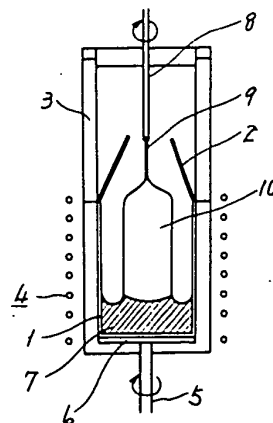
**CONSTITUTION:** Three adsorption towers A, B, C, packed with an adsorbent such as zeolite or activated carbon are placed side by side as one unit. Valves 3a, 4a, 5a are closed, and raw gas consisting of hydrogen gas and one or more kinds of impurity gases is fed into tower A through pipe  $P_1$  and valve 1a to allow the impurity gases to be adsorbed. The purified hydrogen gas is recovered as product gas through valve 2a and pipe  $P_2$ , and part of the gas is used to finish-purge tower B. Next valve 3a alone is opened to evacuate tower A and most of the impurity gases are exhausted through pipe  $P_3$ . By opening valves 3a, 4a pipe  $P_4$  and the outlet side of tower A are communicated to let raw gas flow into tower A countercurrently to purge the residual impurity gases in tower A. Valve 4a is then opened to communicate pipe  $P_5$  and the outlet side of tower A, thereby countercurrently introducing product gas from pipe  $P_2$  through pipe  $P_5$  and valve 4a to perform finish purge. Raw gas is introduced into tower A through pipe  $P_1$  and valve 5a and pressurized. The above processes are carried out in towers A, B, C in order.

**(54) PRODUCTION OF OXIDE PIEZOELECTRIC BODY SINGLE CRYSTAL**

(11) 55-15938 (A) (43) 4.2.1980 (19) JP  
 (21) Appl. No. 53-86758 (22) 18.7.1978  
 (71) TOKYO SHIBAURA DENKI K.K. (72) SATO YASHIRO(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>3</sup> C30B19/00, C30B29/30, H01L41/18

**PURPOSE:** To produce a long-sized oxide piezoelectric body single crystal by growing an oxide piezoelectric body single crystal while rotating a crucible at a specified no. of rotations in a fixed direction to prevent crystallization in the crucible.

**CONSTITUTION:** Melt 7 is housed in 20~40 wt% Rh-contg. platinum or molybdenum crucible 1 set in refractory container 3 provided with upper after heater 2 and outer high frequency heating coils 4. Crucible 1 is rotated at a speed of 5~15 rpm in a fixed direction with rotary shaft 5 fixed onto stand 6, and at the same time, seed crystal 9 attached to rotary shaft 8 is lowered, contacted to the surface of melt 7, and pulled in the X-axis direction to grow single crystal 10.



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-15938

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和55年(1980)2月4日

C 30 B 19/00

6703-4G

29/30

6703-4G

H 01 L 41/18

1 0 1

7131-5F

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 酸化物圧電体単結晶の製造方法

⑯ 発明者 福田承生

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝

浦電気株式会社総合研究所内

⑰ 特 願 昭53-86758

⑱ 出 願 昭53(1978)7月18日

⑲ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

⑳ 発 明 者 八代佐多夫

川崎市幸区堀川町72番地

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝

㉑ 代 理 人 弁理士 則近憲佑 外1名

浦電気株式会社総合研究所内

### 明 細 書

1. 発明の名称 酸化物圧電体単結晶の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ルツボ内溶融液から単結晶を成長させるに際し、ルツボを毎分5乃至15回転の定速度で一定方向に回転した状態で単結晶を成長することを特徴とする酸化物圧電体単結晶の製造方法。

(2) 単結晶の成長は  $\text{LiTbO}_3$  単結晶を引上げするものである特許請求の範囲第1項記載の酸化物圧電体単結晶の製造方法。

(3) ルツボはロジウムを20乃至40重量%含む白金ルツボ又はモリブデンルツボである特許請求の範囲第1項記載の酸化物圧電体単結晶の製造方法。

(4) 単結晶の成長は  $\text{LiTbO}_3$  単結晶をX軸引上げするものである特許請求の範囲第1項記載の酸化物圧電体単結晶の製造方法。

(5) 結晶の成長は  $\text{LiNbO}_3$  単結晶を引上げたものである特許請求の範囲第1項記載の酸化物圧電体単結晶の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は酸化物圧電体単結晶の製造方法に関するものである。

従来、融点の高い酸化物圧電体単結晶の製造方法は引上速度、結晶軸回転等を調整してCZ法で製造するのが一般的である。

CZ法にて例えば  $\text{LiTbO}_3$  単結晶の製造を行う場合、アフターヒーター等で炉内部の温度条件の均一化を行なっている。特に  $\text{LiTbO}_3$  のX軸引上ではY軸等他の軸引上げとは異なり炉内温度勾配を著しくゆるくしないと成長した単結晶が割れてしまい良質結晶が出来ない。このような条件下で炉内温度を下げながら結晶を引上げ作成すると、炉底の底から結晶が晶出し、引上げ作成結晶とぶつかって結晶を長く引上げられないのが従来法の欠点であった。更上記条件では炉内温度勾配が大きくなると炉内温度変化と融液温度変化で大巾な遅れが生じ、種子すけ及び結晶後制御が困難であった。

この発明の目的は炉内の温度分を結晶作

成時にるつぼ底から結晶が晶出ししないような温度分布に安定させて溶融液から酸化物圧電体結晶を育成させ長尺の結晶をる酸化物圧電体単結晶の製造方法を提供するものである。

即ちルツボを毎分5乃至15回転の定速度で一定方向に回転した状態で酸化物圧電体単結晶を成長させることにより、ルツボ壁温度と溶融液温度との差を少なくし、結晶晶出をしない温度分布にした酸化物圧電体単結晶の製法を得るものである。

換言すれば単結晶製造装置にるつぼ回転機構を取り付け、単結晶育成中はるつぼ回転を用いて、るつぼ内の温度分布を常に一定にさせるるつぼ内の結晶、晶出を防ぎ、るつぼ温度とるつぼ内融液温度との差を少なくし、種子づけ及び結晶後制御を容易にするためるつぼ回転を5~15回転(毎分)することを特徴とする $\text{LiTaO}_3$ 等酸化物圧電体単結晶の製造方法を得るものである。るつぼの回転数は4回転以下にするとるつぼ底から結晶が晶出することがあり、本発明の効果は著しく減じた。次に15回転以上にしたとき融液液面が振動し、作成時異常成長等の欠陥を生じ、良質結晶の出来る割合は減じた。

次に本発明方法を $\text{LiTaO}_3$ の引上げに適用した実施例を図面を参照して説明する。

ルツボ例えば大きさ120mmφ高さ120mmのロジウムを20乃至40%含む白金ルツボ(1)の上方にアフターヒーター(2)を設け上記ルツボ(1)の外側にさらに耐火物容器(3)を設け、さらに外側には高周波加熱コイル(4)が設けられている。

さらに前記ルツボ(1)は5乃至15回転/分の定速度で一定方向に回転する如くモータ(図示せず)等からの回転軸(5)に固定された設置台(6)上に設けられている。

前記ルツボ(1)内には $\text{LiTaO}_3$ の溶融液は $\text{LiCO}_3$ と $\text{Ta}_2\text{O}_5$ の混合溶融液(7)が収容され、この溶融液(7)の液表面に回転軸(8)に取着された種結晶(9)を上下動させ、単結晶(10)を成長可能なように構成する。即ち、 $\text{LiTaO}_3$ 単結晶のX軸方向に引上げる場合、ルツボ(1)を例えば8回転/分の定速度で一方向に回転させている状態で、この回転方向と同一方向

に例えば13/RPMの速度で回転している。種結晶(9)を下降して、液表面に接触させ、X軸方向に大きな例えば62mmφの $\text{LiTaO}_3$ 単結晶を引上げた。この時の引上げ速度は例えば3mm/H

この単結晶の引上げ工程中ルツボ(1)を8回転/分の定速度で回転させているので、ルツボ壁温度と溶融液温度差が少なく、且つルツボ(1)の底からの結晶の晶出がほとんど認められない強度になり、長尺例えば120mmφの $\text{LiTaO}_3$ 単結晶を引上げることができた。

この結果溶融液の約7割にあたる量を単結晶に与えることができていた。

るつぼ回転を行わずに上記と全く同じ条件の従来法で単結晶の引上げを行なったところ約4割にあたる90mmφの単結晶を成長させた時るつぼの底部から晶出してきた結晶とぶつかり長尺単結晶を得ることが出来なかつた。

従来法に比較して本発明方法の改善が明らかになっている。

その作用効果は次の通りである。

① 引上げ工程中結晶、晶出の発生が低減したので、るつぼ内の溶融物の大部分(約70%以上)が単結晶に成り、従来方法に比べて重量にして約1.5倍以上長く引上げられる様になった。

② 単結晶化に当り、温度分布が非常に安定したので、種付け及び引上げにおいては良好なる再現性を得た。従来に比べて種づけ時間が、約半分に became。

③ 従来方法では結晶後の制御で屑口のところで62φ~85φ(62φ制御のとき)にうねりが出ることがあつたがなくなった。

上記実施例ではルツボ回転方向と同方向に種結晶を回転した例について説明したが、互いに反対方向に回転させてもよい。

#### 4. 図面の簡単な説明

図は本発明方法の実施例を説明するための加熱炉構成図である。

- (3) ... 引上げ回転軸 (4) ... 高周波コイル  
(9) ... 種結晶 (1) ... 白金るつぼ  
(2) ... アフターヒーター



明昭55-15938(3)

(7) ...  $\text{LiTaO}_3$  融液物

(10) ... 単 結 晶      (5) ... るつぽ回転軸

(3) ... 耐火物容器      (6) ... 載 置 台

代理人 弁理士 則 近 憲 佑

外1名

